

Materials derived from diynyl sulfide (-[tripl bond]-[tripl bond]-S-) : syntheses and optical properties

著者	Takeda Hiroyuki
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2074, 1999.3.25
発行年	1999
その他のタイトル	ジイニルスルフィド誘導体 : 合成と光物性
URL	http://hdl.handle.net/2241/5470

氏 名 (本 籍)	武 田 博 之 (福 岡 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2,074 号
学位授与年月日	平成11年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	Materials Derived from Diynyl Sulfide (—三—三—S—) : Syntheses and Optical Properties (ジイニルスルフィド誘導体：合成と光物性)
主 査	筑波大学併任教授 工学博士 中 西 房 枝 (工学技術院物理工学工業技術研究所)
副 査	筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章
副 査	筑波大学教授 理学博士 新 井 達 郎

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は一連の新規ジイニルスルフィド誘導体の合成，それから得られたポリマー及び自己組織化膜の光物性の解明，評価に関する研究である。有機共役系化合物はその特性から光・電子材料として期待され，多角的に研究されてきたが，まだ光機能材料として十分な素材は開発されていない。本研究では有機共役系化合物の光学的性質，特に第3次非線形特性の向上を目的として硫黄原子を導入した共役系化合物を取り上げ光機能材料開発の指針を得ることを目的として合成化学的，物理化学的研究を展開している。本研究のアプローチは，1. ターゲット共役系化合物としてポリジアセチレンを取り上げ，電子供与性の硫黄導入によるこのポリマーの光物性に及ぼす効果の検証 2. 共役系を持つ自己組織化分子の合成とその膜の作製及びその物性評価である。

著者は硫黄原子の電子供与性のポリマー主鎖の電子構造への寄与を期待して，sp炭素に直結した硫黄を持つジアセチレンモノマーの分子設計を検討した。その結果，ウレタン基を導入することにより，目的の光固相重合性ジアセチレンモノマーの合成に成功した。得られたポリマーについてはX線構造解析により硫黄が主鎖に直結した構造のポリマーであること，この反応がトポケミカルかつトポタクテックな反応であることを確認した。これらのポリジアセチレンの薄膜について吸収スペクトルを測定し，既知のポリジアセチレンと比較した結果，その吸収極大が長波長側に約100nmシフトしており，これは硫黄原子の電子供与性による効果と考察している。このポリマーの第3次非線形特性は既知のそれと同程度であることを明らかにした。

非線形光学特性の向上のひとつの方法として，金属表面と共役系化合物のプラズモン共鳴効果が理論的に予測されているが，両者の接する界面制御が難しく実験的にはまだ十分なデータは得られていない。ここでは硫黄原子の特性である自己組織化膜の形成能を利用してこの系を実現することを計画した。まず，アルキニルスルフィドの金表面への吸着について原子間力顕微鏡などを用いて詳細に調べ，自己組織化能を持つ分子の設計の指針を得た。これに基づいて，1-アルキニル 2-(トリメチルシリル)エチルスルフィド誘導体からの自己組織化膜の作製に注目した。即ち，トリメチルシリルエチル基は脱離剤の存在下にチオレートアニオンを生成し，これを経て自己組織化膜の形成が可能であると考えた。そこで種々の置換基を持つ上記誘導体を新規に合成し，それらの膜形成条件を詳細に検討し，適切な条件下に自己組織化膜が作製できることを原子間力顕微鏡観察により見いだした。得られた膜については，X-ray photoelectron spectroscopy 測定により金と硫黄の間に化学結合ができていることを確認し，自己組織化分子として知られているチオール，ジスルフィド誘導体以外の上記のよう

な分子からも自己組織膜が形成できることを示した。また、光学特性については、光照射前後の膜についてATR法により検討したところ、スペクトルの極小値が高角則に変化することを観察している。このことから、金表面へ吸着膜が作製されたこと、光照射によりこの膜の化学種が変化し重合が起ったことを示唆している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究においては、新規なジエニルスルフィド誘導体の合成法が確立され、それから硫黄原子の特性を反映したポリマーが生成できること、共役系を有する自己組織化膜が製作できることが明らかにされた。これらはいずれも新しい物質であり、その特性評価により興味深い光学特性が見いだされ、光機能材料設計、創出への有意義な知見、指針を提供している。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。